

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-038738

(43)Date of publication of application : 13.02.2001

(51)Int.Cl.

B29C 33/38
B29C 67/00
C25D 1/10

(21)Application number : 11-216483

(71)Applicant : SHIMADZU CORP
RITSUMEIKAN

(22)Date of filing : 30.07.1999

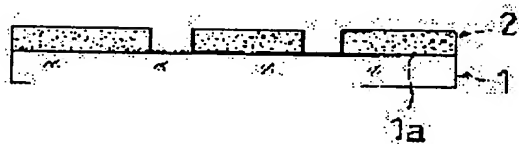
(72)Inventor : KANAI MASAKI
NAKANISHI HIROAKI
NISHIMOTO HISAHIRO
TABATA OSAMU
SHIRAISHI HARUKI

(54) PRODUCTION OF STRUCTURE HAVING MINUTE THREE-DIMENSIONAL STRUCTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To form a minute shape necessary for giving a minute three-dimensional structure with high precision.

SOLUTION: In the method for producing the minute structure, a polymeric film 2, which is the formation object of a pattern corresponding to a minute shape for the minute three-dimensional structure, is formed on the flat surface 1a of a glass base plate 1 by rotational coating. polymerization of a liquid mixture. In X-ray exposure. development for forming the pattern, unnecessary regions are removed so as to be perforated in the direction of thickness of the film. Therefore, the polymeric film 2 can be formed in arbitrarily desired thickness and the thickness of the high polymeric film 2 is accurately fitted to depth of the minute shape. Further, in the X-ray exposure and development for forming the pattern, the unnecessary region is removed so as to be penetrated in the direction of thickness of the film. Accordingly, such trouble is not caused that the base of the minute shape is roughened. As a result, the minute shape necessary for giving the minute three-dimensional structure can be formed with high precision.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-38738

(P2001-38738A)

(43)公開日 平成13年2月13日(2001.2.13)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
B 2 9 C 33/38		B 2 9 C 33/38	4 F 2 0 2
67/00		67/00	4 F 2 1 3
C 2 5 D 1/10		C 2 5 D 1/10	

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平11-216483

(22)出願日 平成11年7月30日(1999.7.30)

(71)出願人 000001993
株式会社島津製作所
京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地
(71)出願人 593006630
学校法人立命館
京都府京都市北区等持院北町56番地の1
(72)発明者 叶井 正樹
京都市中京区西ノ京桑原町1番地 株式会
社島津製作所内
(74)代理人 100093056
弁理士 杉谷 勉

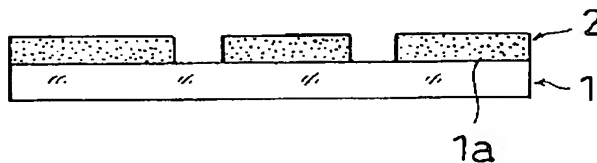
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 微小3次元構造を有する構造体の製造方法

(57)【要約】

【課題】微小3次元構造の付与に必要な微細形状を高精度で形成する。

【解決手段】この発明の微小構造体の製造方法は、微小3次元構造用の微細形状に対応するパターンの形成対象である高分子膜2を液状混合物の回転塗布・重合でガラス基板1の平らな表面1aに形成し、パターン形成用のX線露光・現像時には、不要領域を膜厚み方向に貫通させるように除去しているため、高分子膜2を任意の希望厚みで形成でき、高分子膜2の厚みを微細形状の深さに正確に合わせられる。また、パターン形成用のX線露光および現像は不要領域を膜厚み方向に貫通させるように除去しているため、微細形状の底面が荒れる心配も無い。その結果、微小3次元構造の付与に必要な微細形状を高精度で形成することができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】微細形状の形成により付与された微小3次元構造を有する構造体の製造方法であって、(a)基板表面に高分子材料の単量体、溶剤、重合開始剤を含む液状混合物を回転塗布し、この単量体を重合させることにより高分子膜を形成する高分子膜形成過程と、(b)前記高分子膜に選択的にX線露光を行い、その後現像することにより、不要領域を膜厚み方向に貫通させるように除去して、前記微小3次元構造用の微細形状に対応するパターンを高分子膜に形成するパターン形成過程とを備えていることを特徴とする微小3次元構造を有する構造体の製造方法。

【請求項2】請求項1に記載の構造体の製造方法において、液状混合物にメチルメタクリレートが単量体として含まれている微小3次元構造を有する構造体の製造方法。

【請求項3】請求項1または2に記載の構造体の製造方法によって得られた構造体を母型として用い、電鋳を行うことにより金属製の構造体を製造することを特徴とする微小3次元構造を有する構造体の製造方法。

【請求項4】請求項3に記載の構造体の製造方法によって得られた金属製の構造体を母型として用い、樹脂成形を行うことにより樹脂製の構造体を製造することを特徴とする微小3次元構造を有する構造体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、例えばレーザ励起蛍光分析法において試料流体を流通させるための測定セルなどのように、微細形状の形成により付与された微小3次元構造を有する構造体の製造方法に係り、特に、微小3次元構造の付与に必要な微細形状を高精度で形成するための技術に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、微細形状の形成によって付与された微小3次元構造を有する樹脂製の構造体を製造する方法として、いわゆるLIGA(Lithographie Galvanoformung Abformung)プロセスがある。この場合、以下に述べるように、リソグラフィ方式のパターンニング工程、電鋳工程(電気メッキ工程)、樹脂成形工程を順に行って樹脂製の構造体を得ることになる。

【0003】パターンニング工程では、先ず、図11に示すように、アクリル樹脂(ポリメチルメタクリレート)製のフィルム又は極薄板の高分子シート51を平らな表面に取り付けた基板50の表面側に、微小3次元構造の付与に必要な微細形状に対応するパターンをもってX線透過窓52a、52bが予め形成されているマスク52を配しておいて、X線を照射してX線露光を行う。その後、図12に示すように、現像を行って高分子シート51のX線露光部分を除去し、高分子シート51に必要なパターンニングを施す。このように、X線露光式リ

ソグラフィ法により高分子シート51に必要なパターンを形成することにより得られた構造体53は(必要に応じて電極用の金属膜などが表面に施されて)次の電鋳工程において母型として使われる。

【0004】電鋳工程では、図13に示すように、構造体53を母型にして電鋳を行い、母型である構造体53における微細形状を逆のパターンで転写した金属製の構造体54を得る。そして、この金属製の構造体54が次の樹脂成形工程で金型として使われる。

【0005】樹脂成形工程では、図14に示すように、構造体54を母型にして樹脂成形を行い、母型である金属製の構造体54の微細形状を逆のパターンで転写した樹脂製の構造体55を形成したあと母型から外すと、図15に示すように、微細形状の形成により付与された微小3次元構造を有する樹脂製の構造体55が完成する。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記の従来の構造体の製造方法の場合、微小3次元構造の付与に必要な微細形状を高精度で形成することが難しいという問題がある。通常、フィルムや極薄板の高分子シートのパターンニングはシートを厚み方向に貫通するようにして行われるので、微小3次元構造用の微細形状の加工深さは、高分子シートの厚みによって決まることになる。しかし、高分子シートの厚みが100μm以下となると、材料供給可能な厚みは限られるので、高分子シートの厚みが微細形状の加工深さと合わない場合、合わない分は誤差となって加工精度が落ちてしまう。

【0007】一方、微細形状の加工深さよりも厚みが厚い高分子シートを用いるとともに、X線露光時間を調整することによって、高分子シートのパターンニングをフィルムや極薄板を厚み方向に貫通させてしまわずに途中で止めて微細形状の加工深さに合わせるパターンニング方式も提案されてはいる(Osamu Tabata et.al, The 12th Micro Electro Mechanical Systems Workshop pp252-256 1999)。しかし、フィルムや極薄板などの高分子シートに形成された微細形状の底面に荒れが生じて平滑面にならないことから、やはり高精度な微細形状の形成は実現できない。

【0008】この発明は、上記の事情に鑑み、微小3次元構造の付与に必要な微細形状を高精度で形成することができる構造体の製造方法を提供することを課題とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記課題を達成するため、請求項1の発明は、微細形状の形成により付与された微小3次元構造を有する構造体の製造方法であって、(a)基板表面に高分子材料の単量体、溶剤、重合開始剤を含む液状混合物を回転塗布し、この単量体を重合させることにより高分子膜を形成する高分子膜形成過程と、(b)前記高分子膜に選択的にX線露光を行い、そ

の後に現像することにより、不要領域を膜厚み方向に貫通させるように除去して、前記微小3次元構造用の微細形状に対応するパターンを高分子膜に形成するパターン形成過程とを備えている。

【0010】また、請求項2の発明は、請求項1に記載の構造体の製造方法において、液状混合物にメチルメタクリレートが単量体として含まれている。

【0011】さらに、請求項3の発明は、請求項1または2に記載の構造体の製造方法によって得られた構造体を母型として用い、電鋳を行うことにより金属製の構造体を製造する。

【0012】さらに、請求項4の発明は、請求項3に記載の構造体の製造方法によって得られた金属製の構造体を母型として用い、樹脂成形を行うことにより樹脂製の構造体を製造する。

【0013】〔作用〕次に、この発明の作用について説明する。請求項1の発明により構造体を製造する場合、まず高分子膜形成過程において、高分子材料の単量体、溶剤、重合開始剤を含む液状混合物を基板表面に回転塗布して、その単量体を重合させることにより、高分子膜を厚み均一性よく形成する。その後のパターン形成過程において、前記高分子膜に選択的にX線露光を行い、さらに現像を行うことにより、不要領域を膜厚み方向に貫通させるよう除去して、前記微細形状に対応するパターンを高分子膜に形成する。請求項1の発明の場合、高分子膜に微細形状に対応するパターンが形成されることにより微小3次元構造が付与されることになる。

【0014】そして、請求項1の発明においては、微小3次元構造用の微細形状に対応するパターンの形成対象である高分子膜が、液状混合物の回転塗布・重合で形成されるので、高分子膜の厚みについての制限は事実上なくなり、高分子膜の厚みを微細形状の深さに正確に合わせられるようになる。またパターン形成用のX線露光および現像は、不要領域を膜厚み方向に貫通させるように除去するので、微小3次元構造用の微細形状の底面が荒れる心配は完全に回避される。この結果、構造体における微小3次元構造の付与に必要な微細形状を高精度で形成できる。

【0015】また、請求項2の発明の場合、液状混合物にはメチルメタクリレートが単量体として含まれているので、パターン形成対象の高分子膜は、X線露光適性に優れたポリメチルメタクリレート系（アクリル樹脂系）膜となり、高分子膜へのパターン形成がし易くなる。

【0016】さらに、請求項3の発明の構造体の製造方法の場合、請求項1または2に記載の構造体の製造方法によって得た構造体を母型に用いて電鋳が行われる。したがって、母型の構造体における微小3次元構造用の高精度の微細形状は、電鋳によって逆のパターンで正確に転写される結果、請求項3の発明により得られる金属製の構造体においても、微小3次元構造の付与に必要な微

細形状が高精度で形成される。

【0017】さらに、請求項4の発明の構造体の製造方法の場合、請求項3に記載の構造体の製造方法で得た金属製の構造体を母型に用いて樹脂成形が行われる。したがって、母型の金属製の構造体における微小3次元構造用の高精度の微細形状は、樹脂成形によって逆のパターンで正確に転写される結果、請求項4の発明により得られる樹脂製の構造体でも、その微小3次元構造の付与に必要な微細形状は高精度で形成される。

【0018】

〔発明の実施の形態〕続いて、この発明の一実施例を図面を参照しながら説明する。図1は実施例により構造体を製造する時の進行状況を示すフローチャートである。以下の実施例では、請求項1、2の発明の製造方法の一例により電鋳用の母型となる構造体を得た後、請求項3の発明の製造方法の一例により樹脂成形用の母型となる金属製の構造体を得て、さらに請求項4の発明の一例により最終目標の樹脂製の構造体を得る。つまり、実施例の場合、リソグラフィ方式のパターンニング工程、電鋳工程、樹脂成形工程を順に実施するLIGAプロセスに従って樹脂製の構造体を製造することになる。

【0019】まず電鋳用の母型となる構造体を得るまでのプロセスを説明する。図2に示すように、表面1aが平らなガラス基板1をスピナーSPの上にセットしてから、ガラス基板1の表面1aの略中央に高分子膜形成用の液状混合物QをシリンジSGから必要な分滴下する。液状混合物Qは高分子膜形成用の高分子材料の単量体、溶剤、重合開始剤と必要に応じて加えられる粘度調整剤用のポリマーを含んでいる。

【0020】実施例の液状混合物Qは、ポリメチルメタクリレートの単量体（モノマ）であるメチルメタクリレート、溶剤である二塩化エチレン、重合開始剤である過酸化ベンゾイルの混合溶液に粘度調整剤であるポリメチルメタクリレートを適量溶かし込んだものである。なお、実施例の液状混合物Qの場合、メチルメタクリレート35重量%、二塩化エチレン65重量%の配合となっており、またメチルメタクリレートおよび二塩化エチレン100重量%に対して、過酸化ベンゾイル0.5重量%の配合である。

【0021】そして、直ちにスピナーSPによってガラス基板1を水平面内で700rpmの速度で3秒間、ついで2000rpmの速度に上げて10秒間回転させて液状混合物Qを回転塗布処理した後、室温で10分間そのまま放置して重合させることにより、図3に示すように、厚み5μmのポリメチルメタクリレート（PMM A）製の高分子膜2をガラス基板1の表面1aの全体に均一性よく形成する。

【0022】この発明の場合、高分子膜2は、液状混合物の回転塗布・重合で形成されるので、高分子膜2の厚みについての制限は事実上ない。液状混合物Qの粘度、

あるいは、スピナーSPの回転速度や回転時間の調整によって任意の希望厚みの高分子膜2を形成することができるからである。したがって、高分子膜2は微小3次元構造用の微細形状の深さに合わせた厚みにする必要があるが、この発明では、上のように高分子膜2を任意の希望厚みで形成できるので、何ら支障なく高分子膜2の厚みを微小3次元構造用の微細形状の深さに正確に合わせることができる。

【0023】について、図4に示すように、樹脂製の構造体における微小3次元構造に必要な微細形状に対応するパターンでもってX線透過窓3a、3bが予め形成されているマスク3を配しておいて、高分子膜2にX線を照射して選択的にX線露光を行う。マスク3はX線透過層の裏面の非窓領域にX線不透過層（例えば金（Au）層）を選択的に積層形成したものが用いられる。X線透過窓3a、3bの大きさ（寸法）としては、例えば数十μm程度が挙げられる。また照射X線としては、シンクロトロンから放射される波長の短い硬X線（高エネルギーX線）が用いられる。

【0024】X線露光に続いて高分子膜2の現像処理を行って、図5に示すように、微小3次元構造用の微細形状に対応するパターンを高分子膜2に形成する。この発明の場合、図5に示す通り、X線露光および現像は、高分子膜2における不要領域を膜厚み方向に貫通させるように除去しているので、微小3次元構造用の微細形状の底面は、ガラス基板1の平らな表面1aとなっていて全く荒れてはおらず平滑である。なお、現像処理では、モルフォリン：20体積％、ジエチレングリコールモノブチルエーテル60体積％、アミノエタノール5体積％、蒸留水10体積％の配合の現像液に2時間浸漬した後、アミノエタノール80体積％、蒸留水20体積％の配合の停止液に20分浸漬してから、蒸留水に10分間浸漬して洗浄するようにした。液温は全て40℃である。

【0025】続いて、パターン形成の後、図6に示すように、高分子膜2を形成した側に電極用の金（Au）膜4を全面的に極薄く蒸着して、電鍍用の母型となる構造体5を得た。上に述べたように、高分子2の厚みは微細形状の深さに正確に合わせられる上、微小3次元構造用の微細形状の底面は荒れていないので、構造体5における微小3次元構造の付与に必要な微細形状は高精度に仕上げられている。

【0026】次に、樹脂成形用の母型となる金属製の構造体を得るプロセスを説明する。金膜4に必要な配線（図示省略）を接続してから、図7に示すように、構造体5を母型として用いてメッキ槽（図示省略）で電鍍（例えばNiメッキ）を行ったあと母型を外して、図8に示すように、母型である構造体5とは逆のパターン（反転パターン）の微小3次元構造を有する金属製（例えばNi製）の構造体6を得る。この構造体6は次の樹脂成形工程の母型として使用するため、構造体6のペー

ス部の厚みは5mm程度になっている。そして、電鍍により母型である構造体5の微小3次元構造用の高精度の微細形状が逆のパターンで正確に転写されるので、金属製の構造体6でも、微小3次元構造の付与に必要な微細形状はやはり高精度に仕上げられる。

【0027】さらに、最終目的の樹脂製の構造体を得るプロセスを説明する。図9に示すように、母型である金属製の構造体6を射出成形機（図示省略）にセットして樹脂成形を行って成形物を取り出すと、図10に示すように、微細形状の形成により付与された微小3次元構造を有する樹脂製の構造体7の完成となる。そして、樹脂成形により母型である構造体6の微小3次元構造用の高精度の微細形状が逆のパターンで正確に転写されているので、この樹脂製の構造体7においても、微小3次元構造の付与に必要な微細形状は高精度に仕上げられる。この発明の製造方法は、例えば、レーザ励起蛍光分析法などにおいて試料流体を流通させるのに用いられる測定セルや、マイクロリアクター製造用のパーツ（部材）として用いられる樹脂製の構造体を製造するのに好適である。

【0028】この発明は上記実施の形態に限られることなく、下記のように変形実施することができる。

（1）実施例の場合、液状混合物における高分子材料の単量体がメチルメタクリレートで粘度調整剤がポリメチルメタクリレートであったが、高分子材料の単量体や粘度調整剤は、X線露光・現像処理が可能であれば、何ら特定の化合物に限られるものではない。例えば、液状混合物における高分子材料の単量体がメチルメタクリレートおよびアクリル酸モノマの両方であって、粘度調整剤がポリメチルメタクリレートとアクリル酸モノマの共重合体である構成が、変形例として挙げられる。変形例の場合、高分子膜はメチルメタクリレートとアクリル酸モノマの共重合体製の膜となる。

【0029】（2）実施例の場合、電鍍用の母型となる構造体はガラス基板の上にパターン形成済の高分子膜が設けられてなる構成であったが、この構造体の場合、ガラス基板は樹脂基板や金属基板であってもよいし、基板が外されたパターン形成済の高分子膜のみの構成であってもよく、さらには電鍍用の母型以外ののもであってもよい。

【0030】（3）実施例の場合、金属製の構造体は樹脂成形用の母型であったが、この発明により製造される金属製の構造体は特定のものに限らない。例えば、マイクロ歯車などの機構パーツとして用いられる金属製の構造体を製造することもできる。

【0031】（4）実施例の製造方法では構造体を1個だけ得る方式であったが、この発明の製造方法の場合、一回の製造プロセスの実施により複数個の構造体を同時に得る多数個取り方式とすることも可能である。

【0032】

【発明の効果】以上に詳述したように、請求項1の発明の構造体の製造方法によれば、微小3次元構造用の微細形状に対応するパターンの形成対象である高分子膜が液状混合物の回転塗布・重合で基板表面に形成されるので、任意の希望厚みの高分子膜2を形成することが出来る。また、パターン形成用のX線露光および現像は、不要領域を膜厚み方向に貫通させるように除去するので、微細形状の底面が荒れる心配も無い。その結果、微小3次元構造の付与に必要な微細形状を高精度で形成することができる。

【0033】また、請求項2の発明の構造体の製造方法によれば、液状混合物にはメチルメタクリレートが単量体として含まれていて、パターン形成対象の高分子膜は、X線露光適性に優れるポリメチルメタクリレート系（アクリル樹脂系）膜となるので、高分子膜へのパターン形成がし易くなる。

【0034】さらに、請求項3の発明の構造体の製造方法によれば、母型の構造体における微小3次元構造用の高精度の微細形状は、電鍍によって逆のパターンで正確に転写される結果、得られる金属製の構造体でも、微小3次元構造の付与に必要な微細形状が高精度で形成される。

【0035】さらに、請求項4の発明の構造体の製造方法によれば、母型の金属製の構造体における微小3次元構造用の高精度の微細形状は、樹脂成形によって逆のパターンで正確に転写される結果、得られる樹脂製の構造体でも、微小3次元構造の付与に必要な微細形状が高精度で形成される。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例で構造体を製造する時の進行状況を示すフローチャートである。

【図2】実施例のガラス基板の表面に液状混合物を滴下した状態を示す図である

【図3】実施例のガラス基板の表面に高分子膜を形成した状態を示す図である。

【図4】実施例における高分子膜のX線露光時の様子を示す図である。

【図5】実施例の高分子膜のパターン形成後の状態を示す図である。

*【図6】実施例の高分子膜の表面側に金膜を形成した状態を示す図である。

【図7】実施例での電鍍実施中の状況を示す図である。

【図8】実施例で得られた金属製の構造体を示す図である。

【図9】実施例での樹脂成形実施中の状況を示す図である。

【図10】実施例で得られた樹脂製の構造体を示す図である。

10 【図11】従来法における高分子シートのX線露光時の様子を示す図である。

【図12】従来法での高分子シートのパターン形成後の状態を示す図である。

【図13】従来法での電鍍実施中の状況を示す図である。

【図14】従来法での樹脂成形実施中の状況を示す図である。

【図15】従来法で得られた樹脂製の構造体を示す図である。

20 【符号の説明】

1 …ガラス基板

1 a …（平らな）表面

2 …高分子膜

3 …マスク

3 a, 3 b …X線透過窓

4 …金膜

5 …構造体

6 …金属製の構造体

7 …樹脂製の構造体

30 5 0 …基板

5 1 …アクリル樹脂製のプログラム又は極薄板の高分子シート

5 2 …マスク

5 2 a, 5 2 b …X線透過窓

5 3 …構造体

5 4 …金属製構造体

5 5 …樹脂製構造体

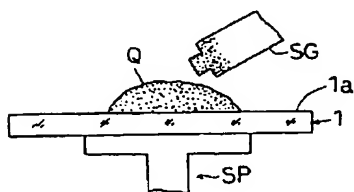
Q …液状混合物

S P …スピナー

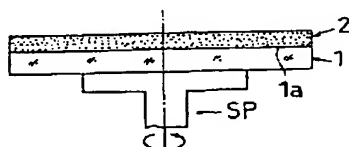
S G …シリジ

*

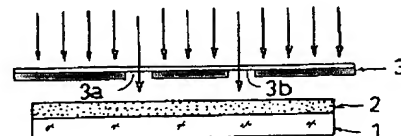
【図2】



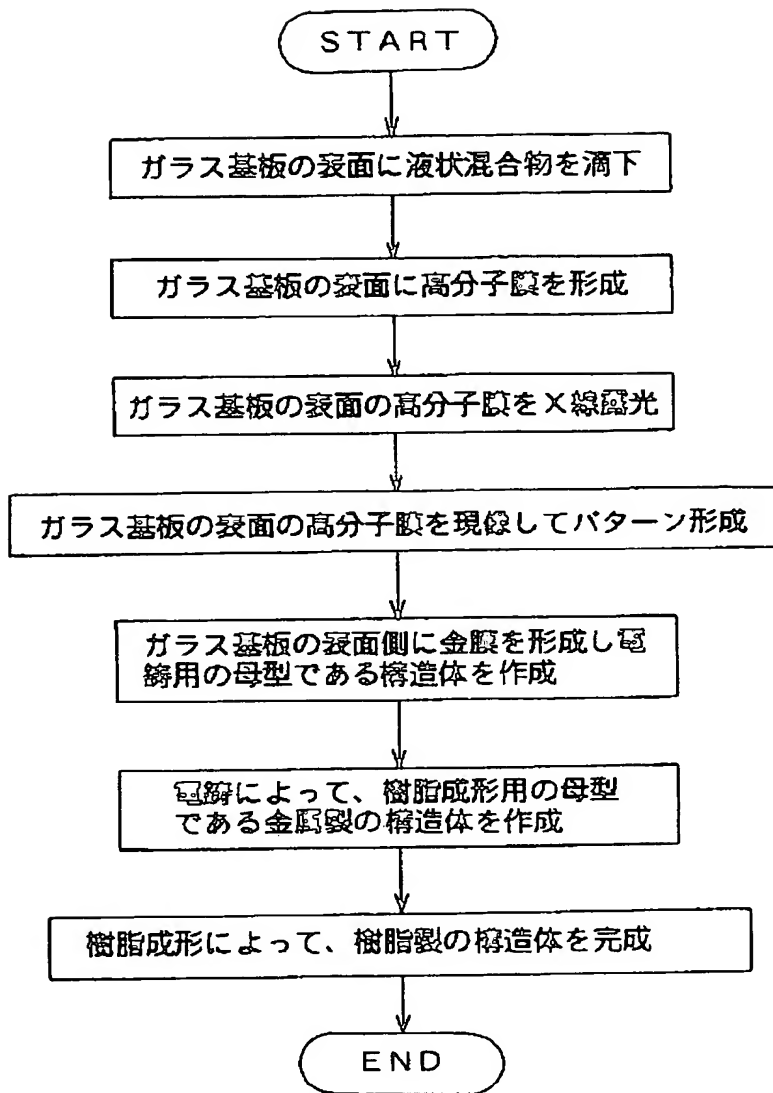
【図3】



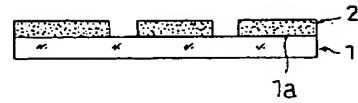
【図4】



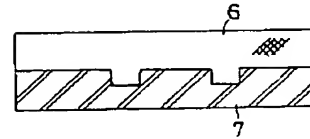
【図1】



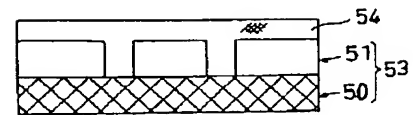
【図5】



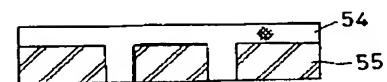
【図9】



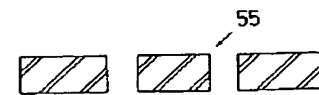
【図13】



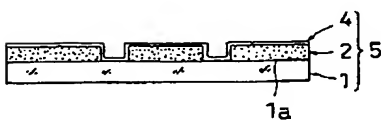
【図14】



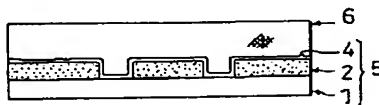
【図15】



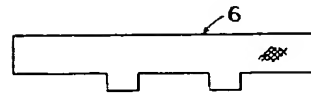
【図6】



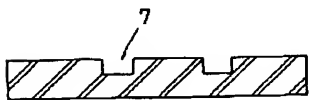
【図7】



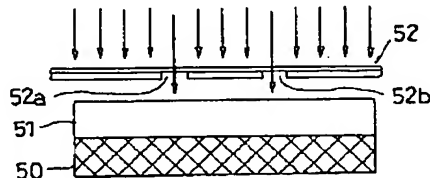
【図8】



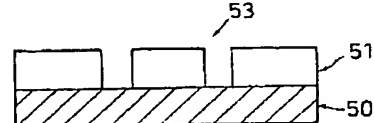
【図10】



【図11】



【図12】



フロントページの続き

(72)発明者 中西 博昭
京都市中京区西ノ京桑原町1番地 株式会
社島津製作所内

(72)発明者 西本 尚弘
京都市中京区西ノ京桑原町1番地 株式会
社島津製作所内

(72)発明者 田畑 修
滋賀県草津市野路東1-1-1 立命館大
学 びわこ・くさつキャンパス 理工学部
内

(72)発明者 白石 晴樹
滋賀県草津市野路東1-1-1 立命館大
学 びわこ・くさつキャンパス 理工学部
内

Fターム(参考) 4F202 AH33 CA11 CB01 CD12 CK11
CK41
4F213 WA31